

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11079727 A**

(43) Date of publication of application: **23 . 03 . 99**

(51) Int. Cl

C01B 33/02

(21) Application number: **09233617**

(71) Applicant: **SHARP CORP**

(22) Date of filing: **29 . 08 . 97**

(72) Inventor: **OUCHIDA TAKASHI**

(54) FORMATION OF SILICON FILM

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To form a crystalline silicon film at low temp. at a high forming rate while maintaining the quality usable as a device by supplying silicon fine particles on a substrate, applying a liquid high-order silane and decomposing the applied high-order silane.

SOLUTION: As for the high-order silane, $\text{Si}_2\text{H}_{2n+2}$ ($4 \leq n \leq 7$) are preferable. Usually a gaseous high-order silane with n ranging $1 \leq n \leq 3$ which is in a gas

state at normal temp. and normal pressure is dissolved as an impurity in a small amt. in the high-order silane. However, a film can be formed from the silane. Or, halogenated high-order silane can be used. As for the halogenated high-order silane, $\text{Si}_n\text{H}_l\text{Y}_m$ (Y is a halogen; $l+m=2n+2$; $4 \leq n \leq 7$) is used. Also, gaseous high-order silane is included as an impurity, but a film can be formed. The liquid high-order silane and silicon fine particles may be preliminarily mixed and then applied in a mixed state. The applied silane is decomposed by heat or irradiation of UV rays.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-79727

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月23日

(51) Int.Cl.⁶

C 0 1 B 33/02

識別記号

F I

C 0 1 B 33/02

D

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号

特願平9-233617

(22) 出願日

平成 9 年(1997) 8 月29日

(71) 出願人 000005049

シャープ株式会社

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

(72) 発明者 大内田 敬

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ

ャープ株式会社内

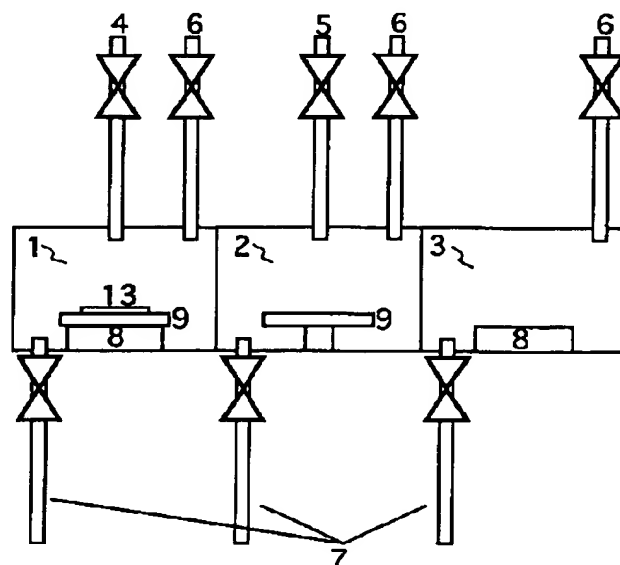
(74) 代理人 弁理士 梅田 勝

(54) 【発明の名称】 シリコン膜の形成方法

(57) 【要約】

【課題】 高次シランを塗布することにより液相からシリコン膜を成長する方法においては、気相からの成長方法とより高速に成膜が可能だが、高次シランを結晶化させるには600℃以上の高温が必要であり、600℃以上の温度では軟化あるいは熔融するガラスや高分子フィルム等の安価な材料を、基板として用いることができなかった。

【解決手段】 一般式 $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ (但し、 n は $4 \leq n \leq 7$ の整数) で表される液体高次シランとシリコン微粒子との混合液を基板上に予め塗布した後、液体高次シランを熱分解することでシリコン膜を形成する。これによって、取り扱いが容易な液体高次シランを用い、シリコン微粒子を結晶核として用いることにより、各種デバイスとして使用できる品質を維持しつつ、従来より低温かつ短時間で結晶シリコン膜を形成することができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上にシリコン微粒子を供給した後、液体高次シランを該基板上に塗布し、該基板上に塗布された該高次シランを分解することによりシリコン膜を形成すること特徴とするシリコン膜の形成方法。

【請求項2】 基板上に液体高次シランとシリコン微粒子との混合液を塗布した後、該基板上に塗布された該液体高次シランを分解することを特徴とするシリコン膜の形成方法。

【請求項3】 上記液体高次シランは、一般式 Si_nH_{2n+2} で表され、 n は $4 \leq n \leq 7$ の整数であることを特徴とする請求項1又は2に記載のシリコン膜の形成方法。

【請求項4】 上記液体高次シランは、一般式 Si_nH_mY で表されるハロゲン化高次シランであり、 Y はハロゲン、 $1+m=2n+2$ 、であることを特徴とする請求項1又は2に記載のシリコン膜の形成方法。

【請求項5】 上記液体高次シランは、一般式 Si_nH_{2n+2} で表され、 n は $1 \leq n \leq 3$ の整数である気体高次シランが、一般式 Si_nH_{2n+2} で表され、 n は $4 \leq n \leq 7$ の整数である液体高次シランに溶解したものであることを特徴とする請求項1又は2に記載のシリコン膜の形成方法。

【請求項6】 上記液体高次シランの分解を、紫外光の照射により行うことを特徴とする請求項1乃至5の何れか一つに記載のシリコン膜の形成方法。

【請求項7】 上記液体高次シランの分解時に、上記基板上にマイクロ波でエネルギーを与えた水素を供給することを特徴とする請求項1乃至5の何れか一つに記載のシリコン膜の形成方法。

【請求項8】 上記液体高次シランの分解を、 450°C 乃至 550°C の熱分解により行うことを特徴とする請求項1乃至5の何れか一つに記載のシリコン膜の形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、LSI、TFT、太陽電池及び感光体等の電子デバイス全般に应用されるシリコン膜の形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、多結晶シリコン（以下、poly-Siと略す）膜や非晶質シリコン（以下、a-Siと略す）膜の形成方法としては、シランガスを用いた熱CVD法、プラズマCVD法、光CVD法が利用されており、一般にpoly-Si膜では熱CVD法、a-Si膜ではプラズマCVD法が用いられている。

*

	SiH4	Si2H6	Si3H8	n-Si4H10	n-Si5H12	n-Si6H14	n-Si7H16
融点(°C)	-185	-132.5	-117.4	-89.9	-72.2	-44.7	-30.1
沸点(°C)	-111.9	-14.5	52.9	108.1	153.2	193.6	226.8

【0010】 本発明は上記問題点を解決するものであ

* 【0003】 また、これらのCVD法には以下の問題点がある。①気相反応を用いるため、気相で粒子が発生し、成膜装置の汚染やデバイスの歩留まり低下等の問題を生じる。②原料がガス状で用いるため、表面に凹凸のある基体上には良好なステップカバレッジを持つ膜が得られにくい。③膜形成速度が遅く、スループットが低い。④プラズマCVD法においては高周波発生装置等複雑で高価な装置が必要。⑤高価な高真空装置が必要である。

10 【0004】 特にpoly-Si膜の形成には、特開平7-66132号公報に開示されるように、シリコン微粒子を核としてシランガス(SiH_4 , Si_2H_6 , Si_3H_8)を用いたプラズマCVD法や、CVD法でa-Si膜を形成した後、高温で熱処理をして固相成長させる方法がある。

【0005】 また、気相反応ではなく液体高次シランを用いる方法も各種提案されている。すなわち、特開平7-267621号公報に開示されるように、液体状高次シランを基体上に塗布した後、昇温し、昇温過程を含む熱履歴を経させて塗布膜内で分解反応させ、基体上にシリコン膜を形成するものである。

【0006】 さらに、特開平3-185817号公報に開示されるように、高次シランを用いた熱分解法、光分解法、あるいはプラズマCVD法によってpoly-Si膜を形成するものである。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 CVD法などによる気相成長もしくはa-Siからの固相成長の結晶化速度は一般的に遅いもので、固相成長では 600°C 以上の高温が必要であった。また、液体高次シランを塗布することにより液相から成長する方法においても、気相からの成長方法と比較して短時間で成膜することができるが、高次シランを結晶化させるには 600°C 以上の高温が必要であり、安価なガラスや高分子フィルム等は 600°C 以上の温度では軟化あるいは熔融してしまうため、これらを基板材料として用いることができなかった。

【0008】 また、表1に示すように、結晶化に高温が必要であるのに高次シランの沸点が低く、成膜時に高次シランの重合が完了する前に急激にこの高次シランが蒸発するため、 $1\mu\text{m}$ 以上の任意の膜厚を有するシリコン膜を形成することが困難であった。したがって、低温での反応性を向上させ、反応速度を高速にすることが必要となっていた。

【0009】

【表1】

り、デバイスとして使用できる品質を維持しつつ低温か

つ高速な結晶シリコン膜の形成方法を提供することを目的としている。また、膜厚が $1\mu\text{m}$ 以上の結晶シリコン膜の簡便な形成方法を提供するものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】一般式 $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ （但し、 n は $4 \leq n \leq 7$ の整数）で表わされる液体高次シラン、 $\text{Si}_n\text{H}_l\text{Y}$ （但し、 Y はハロゲン、具体的にはフッ素、臭素、ヨウ素の何れかであり、 $l+n=2n+2$ 、 n は $1 \leq n \leq 7$ の整数）で表わされるハロゲン化高次シラン、あるいはこれらに n が $1 \leq n \leq 3$ である気体の高次シランが若干溶解した液を基板上に塗布して分解することにより結晶シリコン膜を形成する際に、シリコン微粒子を結晶核として用いることにより、従来より低温かつ短時間でpoly-Si膜を形成するものである。

【0012】つまり、シリコン微粒子を用いることにより、高次シランを従来より低エネルギーで分解および結晶成長させることができる。本発明のシリコン膜の形成方法において、高次シランの分解、シリコン膜成長を水素の存在下で行った場合は、得られるpoly-Si膜の電子材料としての特性をより優れたものにできる。

【0013】また、直径 $1\mu\text{m}$ 以上のシリコン微粒子を用いることにより、従来では不可能であった膜厚 $1\mu\text{m}$ 以上のpoly-Si膜を形成することができ、シリコン微粒子の形状を反映した表面形状のpoly-Si膜を形成することができる。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明は上記の目標を達成するために、液体高次シランの塗布法による成膜方法において、シリコン微粒子を核として用いた。また、シリコン微粒子の大きさを膜厚に応じて変化させることにより従来では不可能であった膜厚が $1\mu\text{m}$ 以上のpoly-Si膜を形成するものである。

【0015】以下に本発明のシリコン膜の形成方法を詳細に説明する。表1には記載していないが $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$

（ n は $n \geq 8$ の整数）の高次シランは室温以下の温度では凝固するために塗布が困難になる可能性がある。したがって塗布液に使用する高次シランとしては、 $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ （ n は $4 \leq n \leq 7$ の整数）が適切である。

【0016】具体的には、 $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ （ n は $4 \leq n \leq 7$ の整数）で表される高次シランとしては、テトラシラン、ペンタシラン、ヘキサシラン、ペプタシランのいずれかを用いることができる。

【0017】また、 $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ （ n は $4 \leq n \leq 7$ の整数）の液体高次シランには、通常不純物として、 n が $1 \leq n \leq 3$ である常温常圧で気体である気体高次シランが若干溶解しているが、液体高次シランに不純物として若干の気体高次シランが含まれたものであっても、液体高次シランのみの場合と同様に塗布し成膜できる。

【0018】また、 $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ （ n は $4 \leq n \leq 7$ の整数）の代わりに、ハロゲン化高次シランを用いることも

できる。ハロゲン化高次シランとしては、一般式 $\text{Si}_n\text{H}_l\text{Y}$ （但し、 Y はハロゲンで、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素の何れかであり、 $l+m=2n+2$ 、 n は $4 \leq n \leq 7$ の整数）で表されるものを用いる。また、ハロゲン化高次シランにも、気体高次シランが若干不純物として含まれているが、液体高次シランの場合と同様に塗布し成膜できる。

【0019】なお、ハロゲン化高次シランは、同一のシリコン原子を有するハロゲン化されていない高次シランと比べて、より低いエネルギーで分解するため、ハロゲン化高次シランを用いることにより、さらに反応性を高めることができ、低温で短時間での成膜が可能となる。

【0020】本発明において、結晶シリコン膜を形成する際にはまず、基板上に結晶核として働くシリコン微粒子を均一に供給する。予め、シリコン微粒子は、炭化水素類、エーテル類、ケトン類、アルコール類などの有機溶媒に分散したシリコン微粒子混合液を調整しておく。そして、このシリコン微粒子混合液を基板上に滴下し、スピンコート法に基板表面に均一に塗布した後、この基板を有機溶媒の沸点以上に加熱することにより有機溶剤を蒸発させ除去する。このときのシリコン微粒子の付着密度は有機溶媒中の分散密度やスピンの回転数などにより適切な値に決められる。

【0021】次に、シリコン微粒子が付着した基板の上に、液体の高次シランを滴下し塗布する。高次シランの塗布方法には、スピンコート法、ディップコート法、スプレーコート法などがあるが、一般的に用いられているスピンコート法の場合にはスピナーの回転数は $100 \sim 10000\text{rpm}$ 、好ましくは $300 \sim 6000\text{rpm}$ で用いられる。

【0022】また、液体の高次シランとシリコン微粒子混合液を予め混ぜた状態で基板上に滴下して、スピンコート等により塗布することもできる。この場合はシリコン微粒子が塗布膜全体に分布することになるため、ここでのシリコン微粒子の量は上記の付着密度と同等の割合で塗布膜内に分散するように設定する必要がある。

【0023】次に不活性ガス中で加熱による高次シランの熱重合、若しくは、高次シランへの 400nm 以下の波長の紫外線を照射することによる光重合等の方法によりpoly-Si膜を得る。この重合時に、予め加えておいたシリコン微粒子により、通常より低温かつ短時間でpoly-Si膜を成膜することができる。

【0024】なお、高次シランの熱重合は、poly-Si膜を基板温度が、 450°C から 550°C の範囲で、より適切には 450°C で成膜することができる。なお、基板温度を 400°C 程度で成膜した場合には、a-Siに近い性質の結晶性の悪いpoly-Siが生成されてしまう、さらに、基板温度を 550°C 程度で成膜した場合には、結晶成長時に必要な一定量以上の水素が高次シランから離脱するため、poly-Siの膜質が悪化する。

【0025】この重合時にシリコン微粒子は結晶核として働き、結晶成長を促進させるものであるが、シリコン微粒子の直径が $1\mu\text{m}$ 以上のものをを用いた場合は、膜厚がその大きさに対応した $1\mu\text{m}$ 以上のpoly-Si膜が形成されることになり、このときシリコン微粒子の形状が形成されるpoly-Si膜の表面形状に反映される。したがってシリコン微粒子の大きさと形状を選ぶことにより、厚膜でしかも様々な表面形状のpoly-Si膜を形成することができる。

【0026】なお、結晶核として用いるシリコン微粒子の直径は、 $1\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下が適切である。シリコン微粒子を結晶核とするためには、シリコン微粒子の直径は少なくとも $1\mu\text{m}$ 以上が必要である。一方、ペンタシラン等の高次シランの粘性は低く、 $10\mu\text{m}$ 以上の*

*塗布膜を形成することは困難であるため、シリコン微粒子の直径は最大値が $10\mu\text{m}$ 程度となる。

【0027】さらに、高温での成膜時には水素の脱離によりシリコン膜に欠陥が生じるため、昇温時に $0.01\sim 100\text{Torr}$ 程度まで減圧を行うと同時に、マイクロ波によりエネルギーを与えられた水素を供給することにより重合を促進して膜質の向上を図ることができる。

【0028】

【実施例】以下に本発明の各実施例を具体的に説明する。また、各実施例において成膜された膜の物性については以下の測定を行い、これらを表2にまとめた。

【0029】

【表2】

	膜厚 [nm]	光導電率 [S/cm]	暗導電率 [S/cm]	光学ギャップ [eV]
実施例1	100	2×10^{-4}	1×10^{-3}	1.45
実施例2	100	2×10^{-3}	3×10^{-4}	1.25
実施例3	100	2×10^{-3}	5×10^{-4}	1.35
実施例4	140	1×10^{-3}	3×10^{-4}	1.30
実施例5	160	2×10^{-3}	5×10^{-4}	1.30
実施例6	1000	2×10^{-2}	1×10^{-2}	1.15

【0030】＜実施例1＞実施例1に用いる実験装置を図1に示す。図1において、シリコン微粒子の塗布室1の天井には、それぞれシリコン微粒子混合液するための滴下ライン4、ガス供給ライン6を設けており、塗布室1の底部には、塗布室1内を排気する排気ライン7を設けている。また、塗布室1内の滴下ライン4の下方にはスピンのコーター9を設置し、スピンのコーター9の下面側に加熱ヒーター8を配設している。

【0031】また、塗布室1の側面には液滴下室2を設けており、この液滴下室2の天井には、それぞれ液体高次シランをスピンのコーター9上に滴下する滴下ライン5、液滴下室2にガスを供給するガス供給ライン6を設けており、液滴下室2の底部には、液滴下室2内を排気する排気ライン7を設けている。

【0032】さらに、液滴下室2内の滴下ライン5下方にはスピンのコーター9を設置している。また、液滴下室2の側面にはシリコン膜形成室3を設けており、このシリコン膜形成室3の天井には、シリコン膜形成室3内にガスを供給するガス供給ライン6を設けており、シリコン膜形成室3下部にはシリコン膜形成室3内を排気する排気ライン7を設けており、シリコン膜形成室3内には基板13を加熱する加熱ヒーター8を配置している。

【0033】なお、塗布室1、液滴下室2、シリコン膜形成室3それぞれの間には、基板13を搬送するためのゲートバルブ(図示せず)を配設しており、このゲートバ

ルブを通してそれぞれを接続している。

【0034】実施例1では、液体高次シランとしてはペンタシラン 0.5cm^3 を用い、シリコン微粒子混合液としては直径 10nm のシリコン微粒子 0.1g をジエチルエーテル 0.5cm^3 に分散させたものを使用した。

【0035】以下、実施例1におけるシリコン膜の形成方法の手順を説明する。始めに、塗布室1内を $1\times 10^{-6}\text{Torr}$ まで真空排気後、ガス供給ライン6からヘリウムガスを 760Torr になるまで塗布室1内に導入する。ガラス製の基板13上に、滴下ライン4からシリコン微粒子混合液を 0.5cm^3 滴下後、スピンのコーター9で 500rpm で2秒、 2000rpm で5秒回転して、基板13の表面に均一に塗布した。続いてこの基板を 100°C に加熱することによりジエチルエーテルを蒸発させて基板13上にシリコン微粒子を付着させた。

【0036】次に、基板13を同じくヘリウムガスが 760Torr で満たされている液滴下室2内に搬送設置した後、基板13上にペンタシランを 0.5cm^3 滴下後、スピンのコーター9で 500rpm で3秒回転した後、 2000rpm で10秒回転して塗布膜を形成した。

【0037】この時の塗布概念図を図5に示す。図5において、基板13の表面にシリコン微粒子14が均一に付着しており、さらにペンタシランがこの基板13の表

面でシリコン微粒子14を覆っている。

【0038】次に、図5に示した状態の基板13を同じくヘリウムガスが760 Torrで満たされているシリコン膜形成室3に搬送設置して、ヘリウムガスを0.5 l/minで導入しながら、この基板13を毎分100℃の割合で450℃まで昇温した後、基板温度450℃を40分間保持して、基板13上にpoly-Si膜を形成した。

【0039】＜実施例2＞実施例2に用いる実験装置を図2に示す。液滴下室2の天井には、シリコン微粒子混合液の滴下ライン4、液体高次シランの滴下ライン5、ガス供給ライン6を設けており、滴下ライン4と滴下ライン5とを合流させた後、合流した滴下ラインを液滴下室2内に導いている。また、液滴下室2の底部には、液滴下室2内を排気する排気ライン7を接続している。液滴下室2内の滴下ライン下方には、基板13を載置するスピナー9を配置している。

【0040】また、液滴下室2の側面にはシリコン膜形成室3を配置しており、シリコン膜形成室3の天井には、ガス供給ライン6を設けており、シリコン膜形成室3の底部には、シリコン膜形成室3内を排気する排気ライン7を設けている。また、シリコン膜形成室3内には基板13を加熱するための加熱ヒーター8を設置している。

【0041】実施例2では、液体高次シランとして実施例1と同様にペンタシランを使用した。また、シリコン微粒子混合液は実施例1における基板13上でのシリコン微粒子の付着密度と本実施例2での塗布膜内での体積密度が同等になるような割合の液を用いた。具体的には、直径10 nmのシリコン微粒子0.5 gをジエチルエーテル0.5 cm³に分散させた液を使用した。

【0042】なお、液滴下室2とシリコン膜形成室3との間には、基板13を搬送するためのゲートバルブ(図示せず)を配設しており、このゲートバルブを通して液滴下室2内とシリコン膜形成室3内とを接続している。

【0043】以下、実施例2におけるシリコン膜の形成方法の手順を説明する。始めに、液滴下室2内を1×10⁻⁶ Torrまで真空排気後、ヘリウムガスをガス供給ライン6から760 Torrになるまで導入した。次にガラス製の基板13上にシリコン微粒子混合液0.5 cm³と液体高次シラン0.5 cm³をそれぞれシリコン微粒子混合液の滴下ライン4、液体高次シランの滴下ライン5から混合させて1 cm³滴下する。そして、シリコン微粒子混合液と液体高次シランとが混合されて滴下された基板13を、スピナー9で500 rpmで3秒、その後2000 rpmで10秒回転して塗布膜を形成した。

【0044】この時の塗布概念図を図6に示す。図6において、基板13の表面にペンタシランとシリコン微粒子混合液との混合層15が形成され、この混合層15内

部に均一にシリコン微粒子14が分散している。

【0045】次に基板13を同じくヘリウムガスが760 Torrで満たされているシリコン膜形成室3に搬送設置して、ヘリウムガスをガス供給ライン6から0.5 l/min導入しながら基板13を毎分100℃で450℃まで昇温し、20分基板温度を保持して基板13上にpoly-Si膜を形成した。

【0046】＜実施例3＞実施例2においては、液体高次シランとして、高次シランを構成する水素の一部を塩素で置換した構造を有する塩化ペンタシランを用いた。具体的には、Si₅H₁₁Clを使用して成膜を行った。

なお、Si₅H₁₁Fを用いることもできる。図2に示した実験装置で、実施例2と同一の手順で成膜を行った。

【0047】＜実施例4＞実施例4に用いる実験装置を図3に示す。図3の実験装置は、図2に示す実験装置と基本的に同一構造であるが、図3の実験装置がシリコン膜形成室3の天井に、シリコン膜形成室3に紫外線を照射する低圧水銀ランプ10を備えている点が異なっている。

【0048】以下、実施例4におけるシリコン膜の形成方法の手順を説明する。図3に示した実験装置を用いて、実施例2と同条件でペンタシラン塗布膜を形成した後、ヘリウムガスが760 Torrで満たされているシリコン膜形成室3に搬送設置する。その後、ヘリウムガスをガス供給ライン6から0.5 l/min導入しながら低圧水銀ランプ10を用いて波長400 nm以下の光を、強度100 mW/cm²で20分照射して、基板13上にpoly-Si膜を形成した。

【0049】＜実施例5＞実施例5に用いる実験装置を図4に示す。図4の実験装置は、図2に示す実験装置と基本的に同一構造であるが、図4の実験装置がシリコン膜形成室3の天井に、シリコン膜形成室3に水素ガス導入ライン12と、水素ガス導入ライン12を通過する水素ガスにマイクロ波を照射するマイクロ波発生装置11とを備えている点が異なっている。

【0050】以下、実施例5におけるシリコン膜の形成方法の手順を説明する。図4に示した実験装置を用いて、実施例2と同条件においてペンタシラン塗布膜を形成した後、ヘリウムガスが760 Torrで満たされているシリコン膜形成室3に搬送設置した。その後、ヘリウムガスを0.5 l/min導入すると共にマイクロ波発生装置11で発生させたマイクロ波でエネルギーを与えた水素を基板直上に供給しながら1 Torrまで減圧を行い、基板13を毎分100℃で450℃まで昇温し、20分基板温度を保持して基板13上にpoly-Si膜を形成した。

【0051】＜実施例6＞実施例6では、図1に示す実験装置を用いた。実施例6におけるシリコン膜の形成方法は、用いるシリコン微粒子を直径10 μmのものを除いた以外は、実施例1と同一の条件で成膜を行った。

【0052】この時の塗布概念図を図7に示す。図7において、基板13の表面にシリコン微粒子14が均一に付着しており、さらにペンタシランがこの基板13の表面でシリコン微粒子14を覆っている。

【0053】

【発明の効果】本発明は上記問題点を解決するものであり、本発明のシリコン膜の形成方法によれば、液体高次シランからpoly-Si膜を形成するのにシリコン微粒子を結晶核として用いることにより、各種デバイスとして使用できる品質を維持しつつ従来より低温かつ高速で結晶シリコン膜を形成することができる。また、シリコン微粒子の直径に対応した膜厚のシリコン膜が得られるため、任意の膜厚のシリコン膜を容易に成膜することができる。

【0054】請求項1によれば、シリコン微粒子を基板表面に任意の適切な間隔で配置できるため、均一な結晶シリコン膜を形成することができる。

【0055】請求項2によれば、基板上にシリコン微粒子と高次シランとを一度に塗布できるため、少ない工程でシリコン膜を形成することができる。

【0056】請求項3によれば、常温で液体の高次シランを用いるため、高次シランの基板上への塗布が容易となる。

【0057】請求項4によれば、ハロゲン化高次シランを用いるため、同一のシリコン原子を有するハロゲン化されていない高次シランと比べて、より低いエネルギーで分解するため、ハロゲン化した高次シランを用いることにより、さらに反応性を高めることができ、低温で短時間での成膜を可能にする。

【0058】請求項5によれば、気体高次シランが液体高次シランに溶解したものであっても、十分に基板に塗布し成膜することができる。

【0059】請求項6によれば、高次シランを加熱することなく成膜が可能となるため、加熱による高次シランの蒸発するを防止しつつ、基板表面で効率よく高次シランを分解することができる。

【0060】請求項7によれば、高温での成膜時には水素の脱離によりシリコン膜に欠陥が生じるため、マイク*

* ロ波でエネルギーを与えられた水素を供給することにより重合を促進して膜質の向上を図ることができる。

【0061】請求項8によれば、高次シランを450℃乃至550℃での熱分解による成膜が可能となるため、安価ガラスや高分子フィルムを基板として用いることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例1に用いる実験装置の横断面図である。

10 【図2】本発明の実施例2に用いる実験装置の横断面図である。

【図3】本発明の実施例4に用いる実験装置の横断面図である。

【図4】本発明の実施例5に用いる実験装置の横断面図である。

【図5】本発明の実施例1のpoly-Si成膜に用いる塗布膜の断面図である。

【図6】本発明の実施例2のpoly-Si成膜に用いる塗布膜の断面図である。

20 【図7】本発明の実施例6のpoly-Si成膜に用いる塗布概念図である。

【符号の説明】

- 1 シリコン微粒子塗布室
- 2 液滴下室
- 3 シリコン膜形成室
- 4 滴下ライン(シリコン微粒子混合液)
- 5 滴下ライン(液体高次シラン)
- 6 ガス供給ライン
- 7 排気ライン
- 8 加熱ヒーター
- 30 9 スピンコーター
- 10 水銀ランプ
- 11 マイクロ波発生装置
- 12 水素ガス導入ライン
- 13 基板
- 14 シリコン微粒子
- 15 poly-Si膜

【図5】



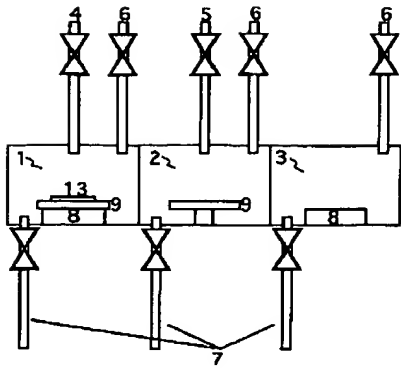
【図6】



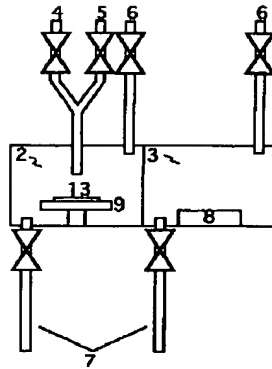
【図7】



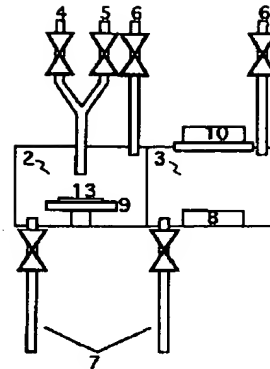
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【図 4】

